

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-097267

(43)Date of publication of application : 14.04.1989

(51)Int.Cl.

D06L 3/14

C11D 7/54

C11D 17/04

D06L 3/02

(21)Application number : 63-220265

(71)Applicant : UNILEVER NV

(22)Date of filing : 02.09.1988

(72)Inventor : STEPHENSON MARTIN

(30)Priority

Priority number : 87 8720863 Priority date : 04.09.1987 Priority country : GB

(54) METALLO-PORPHYRIN AS BLEACHING AGENT CATALYST AND CLEANING OF FABRIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively bleach and clean fabric stains at a low temperature by bringing the fabric into contact with a metallo-porphyrin compound, leaving the fabric in contact therewith for a prescribed time, sufficiently adsorbing the compound onto the fabric and then washing the fabric with a peroxyacid bleaching composition.

CONSTITUTION: When a fabric is cleaned and bleached, the fabric is left in a bath filled with a solution containing an effective amount of a metallo-porphyrin compound such as Fe(III)-, Mn(III)-, Ru(II/III)- or Mo(V)-porphyrin for a prescribed time of ≥ 1 min, preferably ≥ 2 min to sufficiently adsorb the metallo-porphyrin compound onto the fabric. A peroxyacid bleaching composition in an amount of 20-1,000 ppm is then added to the bath to wash the fabric. Furthermore, the fabric is preferably treated with a solution containing the metallo-porphyrin compound which is a bleaching agent catalyst in an amount of 2-25 ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-97267

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月14日

D 06 L 3/14
C 11 D 7/54
17/04
D 06 L 3/02

6791-4L
7614-4H
7614-4H
6791-4L

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全9頁)

⑮ 発明の名称 漂白剤触媒としてのメタロポルフィリン及び布地の洗浄方法

⑯ 特 願 昭63-220265

⑰ 出 願 昭63(1988)9月2日

優先権主張 ⑱ 1987年9月4日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8720863

㉑ 発 明 者 マーチン・ステイーブ イギリス国、マージーサイド・エル・63・7・キュー・ユ
ンソン ー、ウイラル、ペビントン、シエンレイ・クローズ・10

㉒ 出 願 人 ユニリーバー・ナーム オランダ国、ロッテルダム、バージミースターズ・ヤコブ
ローゼ・ベンノートシ プレーン・1
ヤーブ

㉓ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

漂白剤触媒としてのメタロポルフィリン及
び布地の洗浄方法

2. 特許請求の範囲

(1) 布地を洗浄及び漂白するための方法であつて、Fe(Ⅲ)-、Mn(Ⅱ)-、Ru(Ⅱ/Ⅲ)-及びMo(V)-ポルフィリンから選択されるメタロポルフィリン化合物を有効量使用して布地を処理し、布地を前記化合物と接触させて1分以上、好ましくは2分以上の所定時間放置して前記メタロポルフィリン化合物を布地に充分吸着させ、次いでペルオキシ酸漂白用組成物を用いて布地を洗濯することから成る方法。

(2) 布地を、2～25ppmの前記溶解又は可溶化メタロポルフィリンを包含する槽内で2分以上処理し、次いで前記槽に約20～1000ppmの量のペルオキシ酸漂白剤を添加する請求項1に記載の方法。

(3) 前記メタロポルフィリンを、布地のしつこくて落ちにくいしみの箇所にアプリーターから手作業で適用する請求項1に記載の方法。

(4) 前記メタロポルフィリンがFe(Ⅲ)-又はMn(Ⅱ)-ポルフィリンである請求項1、2又は3に記載の方法。

(5) 前記ポルフィリンがカチオン性である請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

(6) ポルフィリン構造のメソ位にある置換基Arが4-N-メチルピリジル又は2-N-メチルピリジルである請求項5に記載の方法。

(7) ペルオキシ酸漂白剤と、前記漂白剤用触媒としてFe(Ⅲ)-、Mn(Ⅱ)-、Ru(Ⅱ/Ⅲ)-及びMo(V)-ポルフィリンから選択されるメタロポルフィリン化合物とを含有する洗濯用組成物であつて、ペルオキシ酸が、前記組成物が水に溶解又は分散してから5～15分後に洗濯液中に放出されるような形態にある組成物。

(8) 前記メタロポルフィリンがFe(Ⅲ)-又はMn(Ⅲ)-ポルフィリンである請求項7に記載の洗濯用組成物。

(9) 前記ポルフィリンがカチオン性である請求項7又は8に記載の洗濯用組成物。

(10) ポルフィリン構造のメソ位にある置換基Arが4-N-メチルピリジル又は2-N-メチルピリジルである請求項9に記載の洗濯用組成物。

(11) 布地、織物及び衣類に局所的に適用するための予備処理製品であって、メタロポルフィリン触媒を適当な液体若しくは半液体キャリア中に分散又は溶解させた液体又はペースト状組成物から成り、手作業による施用に適したディスペンサーに入れて提供される製品。

(12) 前記メタロポルフィリンがFe(Ⅲ)-又はMn(Ⅲ)-ポルフィリンである請求項11に記載の予備処理製品。

(13) 前記ポルフィリンがカチオン性である請求

加水分解反応によって過酸化合物とは違いより低温でも有効な有機ペルオキシ酸を形成することによって作用する、有機酸の無水物、エステル、アミド又はイミドである。実際、或る種の有機ペルオキシ酸、即ち過カルボン酸及び、モノ過硫酸カリウムのような過硫酸塩は40〜60℃で有効な漂白作用を示し、これらを洗浄剤組成物における漂白系として使用することが当業界で提案されてきた。しかし、多くのペルオキシ酸は40℃以下で十分な漂白効果を示してはいない。

布地洗濯の温度が40℃及びそれ以下により低くなる傾向にあっては、より有効な低温漂白系が常に求められている。本発明は、ペルオキシ酸自体を含有する又はその場でペルオキシ酸が形成される、ペルオキシ酸系漂白剤の漂白効果を向上させるための方法を提供しようとするものである。

鉄ポルフィリンが酸化触媒として作用し得ることは公知である。米国特許第4,077,788号明細書

項11又は12に記載の予備処理製品。

(14) ポルフィリン構造のメソ位にある置換基Arが4-N-メチルピリジル又は2-N-メチルピリジルである請求項13に記載の予備処理製品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は漂白剤用触媒としてメタロポルフィリンを使用する方法と、布地の洗浄方法と、該方法を実施するための製品に関する。更に特定すると、本発明は、低温〜周囲温度、例えば10〜30℃で触媒を使って布地のしみを漂白する方法、及びメタロポルフィリンを含有する製品に関する。

例えば過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過ケイ酸ナトリウム及び過ピロリン酸ナトリウムといった、過酸化水素を遊離する漂白剤は、例えば80℃から沸点までの高い洗濯温度でのみ有効である。前記漂白剤は「活性剤」を添加することによってより低温でも有効にすることができる。前記活性剤とは通常、過酸化合物(percompound)との過

には、溶液中の染料漂白、即ち染料転移(dye-transfer)を防止するために、水性洗濯液中で例えば過酸化水素及びペルオキシ酸といった酸化漂白剤にこの触媒を適用することが記述してある。前記方法は、溶解(dissolved)又は可溶化(solubilised)鉄ポルフィリンを包含する槽中で布地を処理し、前記槽に酸化漂白剤を、槽の内容物との反応によって前記槽から除去されるよりも実質的に大きくない割合でゆっくり少しづつ添加又は放出することから成る。

前記明細書によれば、漂白剤を漂白槽に放出又は添加する割合は触媒の分解を防止するために重要である。少なくとも5〜30分間にわたって過酸化水素を徐々に導入するのが適当であり、鉄ポルフィリンと、前記制御された割合で槽に溶解するような酸化漂白剤とを含有する組成物もまた提示されている。実際には前記米国特許の方法及び組成物は特に染料転移を防止するように設計された

もので、10～40℃といった低い洗濯温度で布地上のしみを漂白するには有効でない。

しかし驚くべきことに、メタロポルフィリンは、特定の条件が満足されるならばペルオキシ酸系漂白剤の布地のしみを漂白する作用を促進するのに有効である。

メタロポルフィリンは、布地に吸着した時に、ペルオキシ酸の布地のしみ漂白を触媒する作用を有し、ペルオキシ酸を低温での洗濯に有効に使用できるようにする。本明細書中「ペルオキシ酸」とは、有機ペルオキシ酸、即ち過カルボン酸と無機ペルオキシ酸塩、例えばモノ過硫酸カリウムといった過硫酸塩の両方を意味する。メタロポルフィリン触媒を布地に予め吸着させることはしみ漂白における触媒作用のための前提条件である。触媒及びペルオキシ酸を溶液中で(ゆっくり添加するか又は1つのアリコートで)直接に混合しても、槽中にペルオキシ酸を放出するに際してメタロポル

ましくなり、原則として経済的及び実用的な理由以外には、ペルオキシ酸溶液を用いて洗濯又は処理する前に布地を触媒と接触させる時間の上限はない。

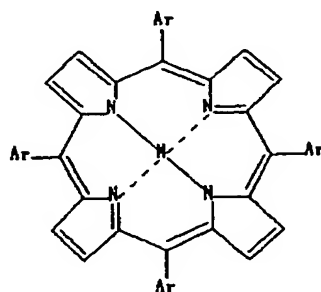
上記時間を置いてメタロポルフィリンを布地に適当に吸着させたならば、当業界で規定された制御された割合でペルオキシ酸を放出してある漂白槽で布地を処理しても、有益性がないばかりか漂白剤に対して好ましくない。飽和量のペルオキシ酸を含有する漂白槽中で布地を処理することが、メタロポルフィリン漂白触媒作用の有益性を完全に享受するために有利でもあり好ましくもある。

本発明と米国特許第4,077,788号明細書に記述されているものとは本質的な相違がある。

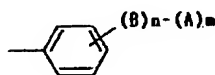
本発明において触媒として使用可能なメタロポルフィリンは構造式、

フィリンが布地上に不適当に吸着していても、所望の効果は得られない。

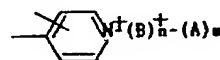
つまりメタロポルフィリン触媒は、布地をペルオキシ酸と接触させる前に布地に予め吸着されていなければならない。この予備吸着は、メタロポルフィリンを布地のしみ部分に手作業で施用するか又は、溶解若しくは可溶量のメタロポルフィリンを包含する槽中で布地を処理することによって実施され得る。更に、触媒が布地に充分に吸着するまで充分な時間を置く必要がある。布地が溶液から有効量のメタロポルフィリンを吸着するには通常少なくとも2分は必要であり、5～30分、特に7～15分が好ましい。局所的なしみを除去するためにメタロポルフィリン触媒をアプリケーションャーを使って手作業で布地のしみに施用する場合には、触媒が有効となるには1～5分、好ましくは2～5分程度のより短い滞留時間で通常は充分である。言うまでもなく滞留時間が長い程吸着の程度は好



[式中、MはFe(II)、Mn(II)、Ru(II/III)又はMo(V)であり得；Arはメソ位にある置換基であって、式



及び

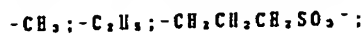


(ここでn及びmは0又は1であり、Aはサルフェート、スルホネート、ホスフェート又はカルボキシレート基であり；BはC₁～C₁₀アルキル、ポリエト

キシアルキル又はヒドロキシアルキルである)

から成る群から選択される]

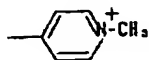
を有する化合物である。好ましい分子は、フェニル又はピリジル基上にある置換基が、



から成る群から選択される分子である。

好ましいメタロポルフィリンはMがFe(Ⅱ)又はMn(Ⅱ)である鉄ポルフィリン及びマンガンポルフィリンである。

特に好ましい鉄又はマンガンポルフィリンはAr置換基が4-N-メチルピリジル:



のものであるものである。

これらの好ましい化合物の一般的な例としては:
[テトラ-(N-メチルピリジル)-ポルフィリネート-鉄(Ⅱ)]Cl₂、及び

である鉄又はマンガンポルフィリンを挙げることができる。

触媒活性の主要な決定要素は触媒がカチオン性であるか又はアニオン性であるかによると考えられる。触媒は、通常はアニオン性である酸化体及び基質の両方と相互作用せねばならないので、好ましい静電相互作用の点でカチオン性触媒が有利であることは容易に理解される。4-TSPPF_e(Ⅱ)を用いた場合基質との相互作用は静電的に好ましくなく、基質への電子の移動は触媒の分解にやや匹敵し得ない。ほとんどのしみの基質はアニオン性であり、4-TNPPFe(Ⅱ); 4-TNPPMn(Ⅱ); 2-TNPPFe(Ⅱ)及び2-TNPPMn(Ⅱ)といったカチオン性メタロポルフィリン触媒は実用面では最善の選択であろう。

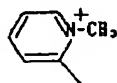
このように本発明は布地を洗淨及び漂白するための方法にも関し、該方法はFe(Ⅱ)-、Mn(Ⅱ)-、Ru(Ⅱ/Ⅲ)-及びMo(V)-ポルフィリンから選択さ

[テトラ-(N-メチルピリジル)-ポルフィリネート-マンガン(Ⅱ)]Cl₂、

としてそれぞれ公知の4-TNPPFe(Ⅱ)及び4-TNPPMn(Ⅱ)を挙げることができる。

その他適当なメタロポルフィリンの特定の例としては:

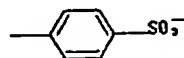
i) Ar置換基が2-N-メチルピリジル:



例えば2-TNPPFe(Ⅱ)

である鉄又はマンガンポルフィリン、

ii) Ar置換基が4-スルホネートフェニル:



例えば4-TSPPF_e(Ⅱ)

[テトラ-(スルホネートフェニル)-ポルフィリネート-鉄(Ⅱ)]Cl₂、

れるメタロポルフィリン化合物で布地を処理し、布地を前記化合物と接触させて1分以上、好ましくは2分以上の所定時間放置して前記化合物を布地に充分吸着させ、次いでペルオキシ酸漂白剤を用いて前記布地を洗濯することから成る。

本発明の1つの態様では、2~25ppmの溶解又は可溶化メタロポルフィリンを包含する槽中で2分以上、通常は5~30分間、好ましくは7~15分間布地を処理し、次いで槽にペルオキシ酸漂白剤を数20~1000ppmの量で加える。槽中の可溶化又は溶解メタロポルフィリンの量は洗濯する布地の量及びしみの割合に依存し、量は作業者が調整し得る。

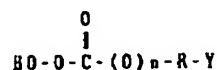
本発明の他の態様では、有効量のメタロポルフィリンを布地のしつこくて落ちにくいしみの箇所にアプリケーションを用いて手作業で施用し、処理した布地をそのまま少なくとも1分間、好ましくは2分間、通常は2~5分間放置し、次いでペルオ

キシ酸漂白組成物を用いて通常の方法で洗濯する。

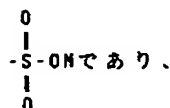
溶解又は可溶化メタロポリリンを包含する槽中で処理される布地は、必要によってメタロポリリンを用いて手作業で予め処理してあってもよいし、そうでなくてもよく、この処理の組み合わせを含む方法も本発明の範囲内である。

その活性がメタロポリリン、特に鉄及びマンガノポリリンによって促進され得るペルオキシ酸には、いかなる有機ペルオキシ酸及び無機ペルオキシ酸塩も包含される。

このような有機ペルオキシ酸の例としては、一般式



[式中、Rは1～20個の炭素原子を有するアルキレン若しくは置換アルキレン基、又は6～8個の炭素原子を有するアリレン基であり、nは0又は1であり、Yは水素、ハロゲン、アルキル、アリール

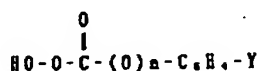


nは1～20の整数である]

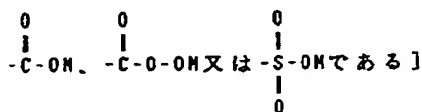
を有することができる。

この種の化合物の特定の例としては過酢酸、過ラウリン酸及びジペルオキシドデカン二酸を挙げることができる。

有機ペルオキシ酸が芳香族の場合には未置換酸は一般式、



[式中、Yは例えば水素、ハロゲン、アルキル、

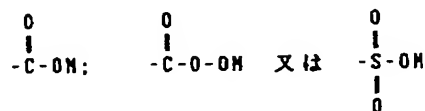


を有することができる。

ペルカルボキシ若しくはペルカルボン及びY基

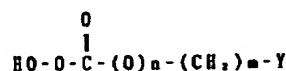
又は、水溶液中でアニオン性部分を生じる基である]

の化合物を挙げることができる。このような基としては、



[式中、HはH又は水溶性塩形成カチオンである]が例示される。

有機ペルオキシ酸及びその塩は、1つ、2つ又はそれ以上のペルオキシ基を含有することができるし、脂肪族又は芳香族でもよい。有機ペルオキシ酸が脂肪族である場合には未置換酸は一般式、



[式中、YはH、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 、 $\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-\text{OH}$ 又は

は芳香族環の周りのいかなる相対位置にあってもよい。(アルキルの場合)環及び/又はY基は、ハロゲン又はスルホネート基といった非妨害置換基を含有することができる。

このような芳香族ペルオキシ酸及びその塩の特定の例としては、ペルオキシ安息香酸、*m*-クロロ-ペルオキシ安息香酸、*p*-ニトロ-ペルオキシ安息香酸、*p*-スルホネート-ペルオキシ安息香酸、ジペルオキシイソフタル酸及びペルオキシ-アルファ-ナフトエ酸を挙げることができる。

無機ペルオキシ酸塩の特定の例としてはモノ過硫酸カリウムを挙げることができる。この化合物を含有する製品には、E. I. DuPont de Nemours and Company製の商標名Oxone[®]で市販されている三重塩、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KHSO_5 、 2KHSO_5 がある。

本発明の方法は、溶解又は可溶化メタロポリリンを包含する水槽を準備し、前記槽に布地を浸して2分以上の所定時間攪拌し、次いで前記槽に

ペルオキシ酸を含有する酸化漂白剤1アリコート
を添加して更に約10～60分間通常に洗濯/浸漬し
ながら系を更に攪拌することによって実施される。

本発明の布地漂白(洗浄及びしみ落とし)に不可
欠なことは、酸化ペルオキシ酸の添加に際してメ
タロポルフィリン触媒が布上に既に存在すること
である。論理に制約されるつもりはないが、この
ことは、酸化され得る基質が存在下するときのみ
触媒が安定であり、そうでない場合には触媒自体
が酸化されて活性が弱まるからと思料される。便
利さが非常に重要である強力な布地洗濯製品では
これは欠点となり得る。この問題点を解決する1
つの方法としては酸化体ペルオキシ酸の放出を5
～15分間遅らせて、それによって大部分の触媒が
布地に吸着する時間を作ることがある。

従って本発明の製品又は組成物の1つの態様で
は、ペルオキシ酸漂白剤及び、前記漂白剤用触媒

着して被覆された粒子の形態で与えられた、ペル
オキシ酸及びメタロポルフィリン触媒を含有する
粉末洗剤がある。更にその他の形態も可能であり、
既存の技術によって製品の形態を選択することは
当業者には困難ではないであろう。

獣脂アルコール(80%)及びステアリン酸(20%)
の混合物で被覆(200g/m²)された紙から成る材料で
作製された、ペルオキシ酸を包含するサッシェは、
約7～10分間放出を遅らせるのに有効であること
が立証された。獣脂アルコール及びステアリン酸
の同じ混合物はペルオキシ酸粒子の被覆材料とし
ても使用することができる。

本明細書中で遅らせて放出するのはペルオキシ
酸が洗濯液中にゆっくりと徐々に浸出するのを回
避することであり、内容物は一般的に放出時以前
には洗濯液から分離していることが好ましい。

また、本発明は、布地、織物及び衣類に局所的
に適用するために、メタロポルフィリン触媒を適

としてメタロポルフィリン化合物を含有する洗濯
製品であって、ペルオキシ酸が、該製品を水に溶
解又は分散させてから5～15分、好ましくは7～
10分後に洗濯液中に放出されるような形態の洗濯
製品を提供する。この要求を満足する製品は、メ
タロポルフィリン、例えば[tetra-(N-メチルピリ
ジル)-ポルフィリネート Fe(II)]Cl₂を含有する
パッケージ入り粉末洗剤と、洗濯液と接触してか
ら5～15分後に内容物を放出する、1回の洗濯用
に個別パック入りされたペルオキシ酸含有サッシェ
の形態で提供され得る。

或いは、該製品は、サッシェ内に更にサッシェ
があつて、内側のサッシェはペルオキシ酸を含有
していて内容物を遅らせて放出し、外側のサッシェ
はメタロポルフィリン触媒を含有する洗濯用組成
物を包含していて、水に入ると比較的速く内容物
を放出する形態にすることができる。

その他の製品形態としては、ペルオキシ酸が密

当な液体又は半液体キャリア中に分散又は溶解し
た液体又はペースト状組成物から成っており、手
作業で施用するのに適したディスペンサー中に入
れられた予備処理製品を提供する。この組成物は、
公知の形態のアプリケーター、例えばエアゾル耐
圧罐、ポンプースプレー罐、ローラーボールキャ
ップ罐、パッドアプリケーター等から分配するこ
とができる。

通常、液体キャリアは適用に際して蒸発する揮
発性溶剤を含有しており、メタロポルフィリンを
吸着させる布地表面にしっかりと付着させる。適
当なキャリアの例としては、非イオン界面活性剤
及び低級アルコール、例えばメタノールの混合物
を挙げることができる。

この種のキャリアに分散されたメタロポルフィ
リン、例えば4-TMPPFe(II)を含有する組成物は、
ローラーボールキャップ罐及びパッドアプリケ
ーター使用が一般的である。予備処理製品に使用

するための液体若しくはペースト状の組成物は、約0.1～1.0g/l、通常は約0.2～0.5g/lのメタロポリフィリンを含有することができる。

メタロポリフィリンを含有する処理槽及び洗濯用組成物は、洗浄剤組成物の通常の成分を通常の量で含有することができる。つまりアニオン、非イオン、双性イオン及びカチオン型並びにこれらの混合物の有機洗浄剤を含有することができ、その量は通常約3～40重量%である。

適当な洗浄剤は当業者には公知であり、当業界で一般的に使用されるこのような適当な化合物は、Schwartz及びPerryによる"Surface Active Agents", Vol. I (Interscience 1949)と、Schwartz, Perry及びBerebによる"Surface Active Agents", Vol. II (Interscience 1958)に例示されている。

無機若しくは有機の、水性若しくは不溶性のリン酸含有^塩若しくは無リンの塩、及びその他の水

溶性塩の洗浄力ビルダー並びに緩衝剤は存在するのが好ましい。それに加えて洗濯用組成物は、組成物の漂白及び洗濯特性を向上させたり見栄えをよくする、一般的に洗浄剤組成物に少量で使用される非妨害成分を含有することができる。このような少量の成分としては金属イオン封鎖剤及びコビルダー(例えばホモ-及びコ-ポリマー); 気泡制御剤; 汚れ懸濁剤及び再付着防止剤; 酵素特にタンパク質分解及び脂肪分解酵素; 腐食防止剤、蛍光増白剤、着色剤、香料、クレー及び充填剤を挙げることができる。

本発明に使用可能な洗浄剤組成物は、約3～40重量%の有機洗浄剤、約0～60重量%好ましくは約5～40重量%の洗浄力ビルダー、約1～10重量%のペルオキシ酸、並びに約0.05～1.0重量%のメタロポリフィリンを含有することができる。これらは約4～5kgの量の布地を洗濯する場合2～10g/lの量で使用できる。

実施例 I

種々のペルオキシ酸のしみ落とし能力における4-TMPPFe(III)の触媒活性を立証した。

紅茶のしみが付着した試験布を9 ppmの4-TMPPFe(III)及び0.1 M ホウ砂を含有する槽(pH9.2及びT=30℃)に10分間浸して実験を行なった。次いで各槽にペルオキシ酸を濃度1 mMで加えて、25分間洗濯した後に試験布の460nmでの反射率を測定した。これらの反射率を、同じ条件で過酸のみを用いて洗濯したコントロールと比較した。

漂白増強 ΔΔR460* が測定された。

過酸	ΔΔR460*
過安息香酸	5.3
p-ニトロ過安息香酸	3.0
p-スルホネート過安息香酸	5.5
過酢酸	7.2
モノ過硫酸カリウム	3.0

これらの漂白実験を10℃でやや時間を延長して

実施したところ、温度の変化は組成物の反応の結果に影響しないが、反応の速度には影響した。

上記速度が低下したことから、ペルオキシ酸の濃度を1 mMから約2～3 mMに高くすると、1時間以内で触媒は完全な効果を発揮した。

過安息香酸、p-ニトロ過安息香酸、p-スルホネート過安息香酸及びモノ過硫酸カリウムにも同様の効果が見られた。過酢酸については同じ実験は行わなかった。

実施例 II

この実施例では、獣脂アルコール(80%)及びステアリン酸(20%)の混合物で被覆(200g/m)された紙張であって、約7～10分間放出を遅らせることができるサッシェ(2.5x2.5cm)を使用して、紅茶のしみが付着した試験布について30℃で漂白実験を実施した。各サッシェは、最終濃度1.95 mM(0.6 g/l)を与えるのに十分なモノ過硫酸カリウムを包含していた。

これらのサッシェを、0.1M ホウ砂のみを包含する槽と、前記ホウ砂及び濃度10ppmの4-TMPPFe(Ⅲ)を包含する槽に使用した。いずれの槽もpH9.2であった。

結果を第1図に示す。

4-TMPPFe(Ⅲ)触媒を含む実験では、濃く着色されたポルフィリン錯体が吸着したときに布が急速に激しく暗色化するのが見られた(曲線A参照)。十分な量のモノベルサルフェートによって5分後には漂白が開始し、約40分後にはモノベルサルフェートのみのコントロールよりも更に2ユニット漂白された(曲線AとBとの比較)。

実施例Ⅲ

次の予備処理液体製品を調製した。

4-TMPPFe(Ⅲ)	0.2g/l
非イオン界面活性剤 (Synperonic® 47)*	50% V/V
メタノール	50% V/V

温度 (℃)	洗濯時間 (分)	除去率(%)	
		処理有	処理無
20	15	37	3
35	3	65	3

過酸化合物/前駆体系を使用した場合には、前駆体が過酸を生成するのに十分な時間を与える必要がある。10%過ホウ酸ナトリウム/2.3%テトラアセチルエチレンジアミンを含有する洗浄剤調合品5g/lを30℃で使用して、生成時間10分、次いで洗濯時間15分を置くと、紅茶のしみを付着させた試験布において更に3.9ユニット効果が上がった。これは、しみ落ちが24~40%向上したことを意味する。

実施例Ⅳ

分子量1,300のペンタ-(ヘキサフルオロホスフェート)塩として4-TMPPHn(Ⅲ)のサンプルを調製した。

4-TMPPHn(Ⅲ)の10ppm溶液に30分間浸した試験

*C₁₂~C₁₈アルコール/7 エトキシレート

ローラーボールキャップ槽から分配される製品をしみに直接施用し、溶剤即ちメタノールを(約4分間)蒸発させると高レベルの触媒及び非イオン界面活性剤がしみの領域に吸着した。過酸(モノベルサルフェート)含有製品を用いて予備処理した布を洗濯すると、処理した領域の漂白は優れていた。

モニターとしてDirect Red 80で染色した綿を使用することによって製品の驚くべき効率が立証された。この染料は触媒漂白に対して特に良好な基質であり、布はしっかりと染色される。pH9.4に調整するための緩衝液としてはホウ砂のみを、漂白剤としてはモノ過硫酸カリウム(1g/l)を使用して、予備処理した布を洗浄剤ベースなして漂白した。結果は下記の通りである。染料最高の540nmでの反射測定からK/S値を使用して漂白を評価した。

片について漂白を実施した。吸収は4-TMPPFe(Ⅲ)よりも約2.5倍の時間がかかるが、上記時間は布を飽和するのに十分であった。

酸化体としてモノ過硫酸カリウムを使用し、3つの異なる漂白感度の布、即ち紅茶、ENPA 114(=赤ワイン)及びDirect Red 80について触媒をテストした。

溶液漂白調査に使用した基質に類似であって、同種及び異種の漂白応答の好比較を表す赤アゾ染料を用いてDR 80布を染色した。

洗浄可能なフラクションを除去するために使用する前に、ENPA 114を予洗した。漂白反応の間、種々の時間で布を取り出して、得られた反射率の測定値を触媒を使用しない漂白の値に対して補正した。

結果は、10~15分後には触媒によって効果が上がったことを示した。4-TMPPHn(Ⅲ)及び4-TMPPFe(Ⅲ)について得られた結果をまとめて次の表に示

す。

表

試験布	$\Delta \Delta R\text{-Mn(III)}$	$\Delta \Delta R\text{-Fe(III)}$
紅茶のしみ	0	3
EMPA 114	5	3
DR 80-染料	10.4	7

テスト条件: 温度 30℃

洗濯 pH=9.4(0.1 M ホウ砂)

触媒レベル 10ppm

0.7mM K-モノベルスルフェート及び
Fe(III)0.65mM K-モノベルスルフェート及び
Mn(III)。

上記表から次の2点に分かる。

- 1) EMPA 114及びDR 80における4-TMPPFe(III)の効果はFe(III)類似体の効果よりも大きい。
- 2) 4-TMPPMn(III)の結果は特に注目すべき選択性を示す: 即ち、EMPA 114及びDR 80は漂白が触媒作

用を受けており、紅茶はそうでない。

これらの結果は、低温で最高の過酸漂白の結果を得るためのメタロポルフィリンの混合物を使用するときのガイドランスとして利用できるであろう。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の効果を示すグラフである。

発明人 ユニバー・ナムロービ
・ベンノントシャープ
代理人 弁理士 川 口 義 雄
代理人 弁理士 中 村 至
代理人 弁理士 船 山 武

Fig.1.

